# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平10-107317

(43)公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51) Int.CL.4

識別記号

FΙ

H01L 33/00

H01S 3/18

H01L 33/00 H01S 3/18 C

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特顯平8-256229

(22)出顧日

平成8年(1996) 9月27日

(71)出蹟人 000005120

日立電線株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号

(72)発明者 柴田 真佐知

茨城県土浦市木田余町3550番地 日立電線

株式会社アドバンスリサーチセンタ内

(72)発明者 古屋 貴士

变级原土油市水组余町3550番地 日立電線

株式会社学下バンスリサーチセンタ内

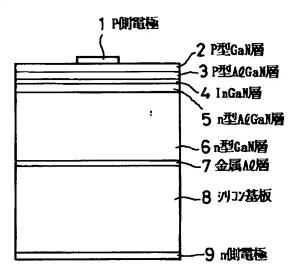
(76) 积坚人、护理士、松本、孝

# (54) 【発明の名称】 GaN系素子用基板及びその製造方法及びGaN系素子

### (57)【要約】

【課題】基板を導電性とし、高品質なGaN系結晶を成 長させることができ、構成上、基板の裏面及び表面のそ れぞれにn型及びp型の電極を設けることができ、電極 の配置が要する面積及び光の取り出しに支障を来すこと がなく、更に、劈開性に優れGaN系素子のチップ化が 容易であり、特にGaN系レーザダイオード(LED) では、発光効率、光の取り出し効率の向上が図れるGa N系素子用基板を提供する。

【解決手段】この発明のGaN系素子用基板は、シリコ ン単結晶基板と、前記シリコン単結晶基板上に堆積され た金属アルミニウム単結晶層と、前記金属アルミニウム 単結晶層上に成長したAlz Iny Ga(1-x-y) N(但  $し0 \le x < 1, 0 \le y < 1, 0 \le (x+y) < 1$ ) で表 される単結晶層と、より構成される。



10

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】シリコン単結晶基板と、前記シリコン単結晶基板上に堆積された金属アルミニウム単結晶層と、前記金属アルミニウム単結晶層上に成長したAl $_{\mathbf{I}}$   $\mathbf{I}$   $\mathbf$ 

【請求項2】シリコン単結晶基板と、前記シリコン単結 晶基板上に堆積された表面を窒化した金属アルミニウム 単結晶とより成るGaN系素子用基板。

【請求項3】シリコン単結晶基板と、前記シリコン単結晶基板上に堆積された表面を窒化した金属アルミニウム単結晶と、前記金属アルミニウム単結晶層上に成長した Alx Iny Ga(1-x-y) N (但し $0 \le x < 1$ 、 $0 \le y < 1$ ,  $0 \le (x+y) < 1$ ) で表される単結晶層と、より成るGaN系素子用基板。

【請求項4】前記シリコン単結品基板は、Si {11 1}基板であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のGaN系素子用基板。

【請求項5】シリコン単結晶基板と、前記シリコン単結 20 晶基板上に堆積された表面を窒化した金属アルミニウム単結晶と、前記金属アルミニウム単結晶の表面に低温で成長されたAIN又はGaNより成るバッファ層と、前記バッファ層上に成長したAIr Iny Ga(1-x-y) N(但し0≦x<1、0≦y<1,0≦(x+y)<1)で表される単結晶層と、より成るGaN系素子用基板。 【請求項6】前記シリコン単結晶基板は、Si {111}基板であることを特徴とする請求項5に記載のGaN系素子用基板。

【請求項7】シリコン単結晶基板上に金属アルミニウム 30 単結晶層を堆積する工程と、前記堆積された金属アルミニウム単結晶層を400℃以上であって前記金属アルミニウム単結晶層が融解しない温度の範囲内で加熱する工程と、前記加熱工程後に前記金属アルミニウム単結晶層の表面を窒化する工程と、より成るGaN系素子用基板の製造方法。

【請求項8】シリコン単結品基板上に金属アルミニウム単結晶層を堆積する工程と、前記堆積された金属アルミニウム単結晶層を400℃以上であって前記金属アルミニウム単結晶層が融解しない温度の範囲内で加熱する工 40程と、前記加熱工程後に前記金属アルミニウム単結晶層の表面を窒化する工程と、前記窒化された前記金属アルミニウム単結晶層の表面上に、Alr Iny Ga(1-x-y) N(但し0≤x<1,0≤y<1,0≤(x+y)<1)で表される単結晶層を成長させる工程と、より成るGaN系素子用基板の製造方法。

【請求項9】シリコン単結晶基板上に金属アルミニウム 単結晶層を400℃以上であって前記金属アルミニウム 単結晶層が融解しない温度の範囲内で加熱しながら堆積 する工程と 前記性積された前記金属アルミニウム単結 晶層の表面を窒化する工程と、前記窒化された前記金属アルミニウム単結晶層の表面上に、 $Alx\ Iny\ Ga(1-x-y)\ N(但し0 \le x < 1、0 \le y < 1,0 \le (x+y) < 1) で表される単結晶層を成長させる工程と、より成る<math>GaN$ 系素子用基板の製造方法。

【請求項10】シリコン単結晶基板上に金属アルミニウム単結晶層を堆積する工程と、前記堆積された金属アルミニウム単結晶層を400℃以上であって前記金属アルミニウム単結晶層が融解しない温度の範囲内で加熱する工程と、前記金属アルミニウム単結晶層の表面上に、AlrIny Ga(1-x-y) N(但し0≦x<1、0≦y<1、0≦(x+y)<1)で表される単結晶層を成長させる工程と、より成るGaN系素子用基板の製造方法。【請求項11】前記シリコン単結晶基板は、Si{111}基板であることを特徴とする請求項7ないし10のいずれかに記載のGaN系素子用基板の製造方法。

【請求項12】シリコン単結晶基板と、前記シリコン単結晶基板上に堆積された金属アルミニウム単結晶層と、前記金属アルミニウム単結晶層上に成長したA1、Iny Ga(1-x-y) N(但し0≦x<1、0≦y<1、0≦(x+y)<1)で表される単結晶層と、前記シリコン単結晶基板及び前記GaN単結晶層にそれぞれ形成される電極と、より成るGaN系素子。

【請求項14】前記シリコン単結品基板は、Si {11 1}基板であることを特徴とする請求項12又は13に 記載のGaN系素子。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、青色発光ダイオード(LED)やレーザダイオード(LD)に用いられるGaN系素子用基板及びその製造方法及びGaN系素子に関する。

#### 40 [0002]

【従来の技術】 GaN系化合物半導体、例えば窒化ガリウム (GaN)、窒化インジムガリウム (InGaN)、窒化ガリウムアルミニウム (GaAlN)等は、青色発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) 用として脚光を浴びている。

【0003】又、このGaN系化合物半導体は、耐熱性 や耐環境性が良いので光素子以外の電子デバイス用素子 に適用するための開発も行われている。

単結晶層が融解しない温度の範囲内で加熱しながら堆積 【0004】ところで、GaN系化合物半導体は、バルする工程と、前記堆積された前記金属アルミニウム単結 50 ク結晶成長が難しく、実用化に耐えるGaN基板は、未

だ得られていない。現在、広く実用化されているGaN 成長用の基板は、サファイヤが用いられている。単結晶 サファイヤ基板の上に、例えば、有機金属気相成長法 (MOVPE法)でGaNをエピタキシャル成長させる 方法が一般的である。

【0005】サファイヤ基板は、GaNと格子定数が異なるので、サファイヤ基板上に直接GaNを成長させたのでは単結晶膜を成長させることはできない。

【0006】このための対策として、特開昭63-18 8983号公報に開示されているようにサファイヤ基板 10 上に一旦低温でAINやGaNのバッファ層を成長させ、このバッファ層で格子の歪みを緩和させてから、このバッファ層上にGaNを成長させる方法が知られている。

【0007】しかしながら、上述したように、低温成長のバッファ層で格子の歪みを緩和させる方法であっても厳密には、サファイヤ基板とGaNとの格子定数のずれは如何ともし難く、GaNに欠陥部分を生じ製品としてのGaN系レーザダイオード(LD)に障害をもたらすことがある。

【0008】又、サファイヤ基板は、絶縁性であるため GaN系素子を製作する場合、基板裏面側に電極を取り 付けることができない。このため、例えば青色LEDで は、GaN結晶表面からサファイヤ基板に近いGaN層 まで掘り下げて、そこに電極を設けている。

【0009】しかしながら、サファイヤ基板の表面側に p側電極とn側電極との2つの電極を設けなければ成ら ず、電極面積を確保するのに難がある。又、光を取り出 すのに2つの電極が位置的に邪魔になるなどの問題が指 摘されていた。

【0010】更に、サファイヤ基板には、劈開性がないため、GaN系素子のチップ化が難しい。レーザダイオード(LD)を製作する際に、劈開による共振器の製作が困難である、等の問題がある。

【0011】上述の事情に対応して、サファイヤ基板に 代えて、砒化ガリウム(GaAs)、シリコン(S i)、三酸化ネオジム・ガリウムNdGaO3(NG O)などの基板が検討され、これらの基板に対しても、 低温でA1NやGaNのバッファ層を成長させ、その上 にGaNを成長させる方法が採られている。

【0012】しかしながら、依然として格子定数差の問題や、成長するGaNの結晶形制御の問題が解決せず、 実用化されていない。

【0013】次に、具体的な従来例について説明する。 【0014】直径2インチのサファイヤ c 面基板上に、 減圧(0.1 a t m) MOV P E 法でアンドープ G a N 結晶を成長させた。基板温度を550℃に設定した後、 トリメチルアルミニウム(TMA)とアンモニア(NH a)を原料としてA1Nバッファ層を500オングストローム成長させる。 4

【0015】その後、基板温度を900℃まで昇温し、 トリメチルガリウム (TMG) とアンモニア (NH3) を原料としてGaN層を2μm成長させた。

【0016】この従来例では、成長した結晶の4結晶X 線ロッキングカーブの半値幅は、350arcsecで あり、TEM観察によるGaN結晶中の転移密度は、8 $\sim 11 \times 10^8$   $cm^3$ であった。

【0017】更に、具体的な他の従来例について図2を 参照して以下に説明する。

【0018】サファイア基板を用いたGaN系青色LE Dを製作した例であり、直径2インチのサファイヤc面 基板11上に、減圧(0.1atm)MOVPE法で次 のような結晶成長を行った。

【0019】原料は、トリメチルアルミニウム (TMA),トリメチルガリウム (TMG)、トリメチルインジウム (TMI)及びアンモニア (NH3)が用いられる。

【0020】ドーパントは、ジシラン(Siz H6)、 ジエチル亜鉛(DEZ), ビスシクロペンタジエニルマ 20 グネシウム(Cpz Mg)が用いられる。

【0021】サファイヤc 面基板11の基板温度を550℃に設定し、A1Nバッファ層10を500オングストローム成長させる。その後、基板温度を1000℃まで昇温し、Siドープn型GaN層6を4μm成長させ、引き続きSiドープn型A1GaN層5を0.1μm成長させた。

【0022】次いで、基板温度を700℃まで下げ、Z nドープInGaN層4を500オングストローム成長 させ、再度、基板温度を1000℃に戻し、Mgドープ 30 p型A1GaN層3を0.1μm成長させ、その上にM gドープp型GaN層2を0.2μm成長させた。

【0023】上述のような構成におけるp層を低抵抗化させるため、窒素雰囲気中で700℃で1時間の熱処理を施し、最終的に図2に示すようなサファイア基板を用いたGaN系青色LEDが製作された。

【0024】この他の従来例では、基板に絶縁性のサファイアを用いているので、n側電極をこの基板の裏面には設けることができない。このため、図2に示すように気相エッチング(RIE)装置でGaN結晶の一部をn型GaN層6が露出するまでエッチングし、露出されたn型GaN層6の上にn側電極9を形成した。

【0025】又、この他の従来例で発光ダイオード(LED)をチップとするため、基板の裏側からダイシングソーで切り溝を作り分割すると、切り溝以外の部分で割れが生ずることが多く、チップの歩留まりは40%にも満たなかった。

【0026】得られたチップをステムに搭載し、通電したところ発光波長450mmの青色発光が観察された。この時の発光出力は、20mA通電時で1.5mWであった。

#### [0027]

【発明が解決しようとする課題】この発明は、上述した 現状に鑑み、基板を導電性とし、高品質なGaN系結晶 を成長させることができ、構成上、基板の裏面及び表面 のそれぞれにn型及びp型の電極を設けることができ、 電極の配置が要する面積及び光の取り出しに支障を来す ことがなく、更に、劈開性に優れGaN系素子のチップ 化が容易であり、特にGaN系レーザダイオード(LE D)では、発光効率、光の取り出し効率の向上が図れる GaN系素子用基板及びその製造方法及びGaN系素子 10 を提供することを目的とする。

#### [0028]

【課題を解決しようとする手段】上記目的を達成するため、この発明のGaN系素子用基板は、シリコン単結晶基板と、前記シリコン単結晶基板上に堆積された金属アルミニウム単結晶層と、前記金属アルミニウム単結晶層上に成長した $Al_x In_y Ga(1-x-y) N(但し0 \le x < 1、0 \le y < 1,0 \le (x+y) < 1) で表される単結晶層と、より構成される。$ 

【0029】又、この発明のGaN系素子用基板の製造 20 方法は、シリコン単結晶基板上に金属アルミニウム単結晶層を堆積する工程と、前記堆積された金属アルミニウム単結晶層を400℃以上であって前記金属アルミニウム単結晶層が融解しない温度の範囲内で加熱する工程と、前記加熱工程後に前記金属アルミニウム単結晶層の表面を窒化する工程と、より成る。

【0030】更に、この発明のGaN系素子は、シリコン単結晶基板と、前記シリコン単結晶基板上に堆積された金属アルミニウム単結晶層と、前記金属アルミニウム単結晶層上に成長したAlx Iny Ga(1-x-y) N (但 30 Losing x<1、Losing 0 Losing x<1 Losing 0 Losing x<1 Losing 0 Losing x<1 Los

## [0031]

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0032】第1の実施の形態として、直径2インチの Si {111}基板上に蒸着装置で金属A1膜を500 オングストローム堆積させ、MOVPE装置にセットす 40 る。この金属A1膜上に、0.1atmの減圧下でアン ドープGaN結晶を成長させた。

【0033】具体的には、金属A1膜を堆積したSi基板を窒素雰囲気中で、500℃で5分間保持した後、基板温度を600℃にした雰囲気中にアンモニア(NH3)を流し、10分間、A1表面を窒化させた。

【0034】更に、その後、基板温度を900℃まで昇温し、トリメチルガリウム (TMG)とアンモニア (NH3) を原料としてGaN層を2μm成長させた。

【0035】上述した本発明の第1の実施の形態では、

6

成長した結晶の4結晶X線ロッキングカーブの半値幅は、120arcsecであり、TEM観察によるGaN結晶中の転移密度は、4~6×10<sup>6</sup>cm³であった。【0036】本発明の第2の実施の形態として、GaN系素子としてのGaN系青色LEDを製作する例について図1を参照して説明する。

【0037】従来との比較をするため、製作に使用する 装置、原料及びドーパントは、他の従来例で説明したも のと同一のものを用い、その説明は省略する。

) 【0038】使用した基板8は、直径2インチのSi {111}基板であり、pドープn型で、キャリア濃度 は、5×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>である。

【0039】この基板をMOVPE装置セットし、基板 温度を550℃に保持して、トリメチルアルミニウム (TMA) だけを供給する。このため、トリメチルアル ミニウム (TMA) がSi基板8上で熱分解して、A1 単結晶薄膜7が成長する。

【0040】A1単結晶薄膜7が、400オングストロームの厚さに成長したところでトリメチルアルミニウム (TMA)の供給を止め、次いでアンモニア (NH3) を供給し、A1単結晶薄膜7の表面を10分間窒化処理する。

【0041】その後、基板温度を1000℃まで上げ、 Siドープn型GaN層6を4μm成長させ、引き続き Siドープn型AlGaN層5を0.1μm成長させ た。

【0042】次いで、基板温度を700℃まで下げ、2 nドープInGaN層4を500オングストローム成長させ、再度、基板温度を1000℃に戻し、Mgドープ p型A1GaN層3を0.1μm成長させ、その上にM gドープp型GaN層2を0.2μm成長させた。

【0043】Mgドープp型GaN層2の上にはp側電極1が設けられ、Si基板8の裏面には、n側電極9が設けられる。

【0044】上述のような構成におけるp層を低抵抗化させるため、窒素雰囲気中で700℃で1時間の熱処理を施し、最終的に図1に示すようなSi基板を用いたGaN系素子、例えばGaN系骨色LEDが製作された。【0045】上述のようにして得られたチップをシステムに搭載し、通電したところ発光波長450mの骨色発光が観察された。その時の発光出力は20mA通電時に2.2mWであった。

【0046】上述の第1及び第2の実施形態によれば、高品質なGaN系結晶を成長させることができ、導電性 基板としてSi基板を用いているため、Si基板の裏面及び表面のそれぞれにn型及びp型の電極を設けることができ、電極の配置が要する面積及び光の取り出しに支障を来すことがなく、製造工程上も従来の電極を設けるためのRIEによるGaN系結晶のエッチング作業が不 50 要となる。

【0047】又、電極を作るためのフォトリソグラフィ 工程が大幅に簡略化できる。更に、Si基板の裏側から ダイシングソーで切り溝を入れて分割しても、切り溝以 外のところで割れることはなかった。このため、チップ の歩留まりは、90%以上の高率となった。

【0048】尚、上述の第1及び第2の実施形態によれば、金属A1膜、又はA1単結晶薄膜を加熱する温度を500℃、又は550℃としたが、単相のA1が得られ、その上にGaNを成長させたときに、良好な結晶性が確保できる400℃以上で、且つA1膜が融解しない 10温度の範囲内であれば良い。

【0049】従って、A1の融点660℃以上であっても、A1と基板のSiとが固相反応を起こして合金化し融解しない場合には800℃で加熱しても構わない。このように、A1膜が融解しない温度は、A1膜の厚さや、堆積条件によって決まるので特定されない。

【0050】又、上述の第1及び第2の実施の形態によれば、窒化処理したA1膜の表面にGaN層を成長させたが、この窒化処理したA1膜の表面に低温でA1NやGaN層を成長させた後、その上にGaN層を成長させ 20ても良い。このバッファ層で格子の歪みを緩和させることができる。

【0051】又、上述の製造方法の実施の形態においては、A1膜の表面を窒化処理する工程を採用したが、A1膜の表面をあえて窒化処理しなくともGaNを成長させるために流すN原料とA1との反応とによって、A1膜の表面が自然と窒化されることがあるので、強制的に窒化処理することなく、その工程を省くこともできる。【0052】尚、上述の実施の形態は、GaN系素子、例えばGaN系青色LEDについて説明したが、レーザ30ダイオード(LD)や受光素子、又はGaN系材料の耐熱性、耐環境性、その他物性を活かした電子デバイス用素子や、SAWフィルタ等、GaN系材料を用いる素子に広く用いることができる。

#### [0053]

【発明の効果】上述した本発明のGaN系素子用基板及びその製造方法及びGaN系素子によれば、基板にSi 半導体結晶を用いているため、従来のサファイア基板で はできなかった裏面電極を設けることができる。これにより、GaN系素子の製作が容易になるばかりでなく、 構造設計に裕度が生まれる。又、裏面電極の採用が可能 になることからGaN系素子を作成した時に、光取り出 し面を高率良く設けることができ、発光素子の輝度向上 が図れる。

【0054】GaN結晶の結晶性が向上し、欠陥密度が 減ることから、GaN系素子の特性が向上する。発光ダ イオード(LED)では輝度が向上し、レーザダイオー ド(LD)では、寿命が延び、信頼性が増す。

【0055】又、サファイア基板では、困難であった基板の機械加工が容易となり、素子のチップ化歩留まりが向上する。特に、結晶の劈開が可能となることから、レーザダイオード(LD)の共振器の作成が容易となる。【0056】又、Si基板は、サファイア基板に比べて安価であることから、素子作成のプロセスの簡略化の効果と合せて、GaN系素子の製造コストを低減できる。【0057】更に、全ての材料、装置が従来のGaN系結晶の製造プロセスと同一のものを使用できるので、経済的効果が高く、高品質なGaN系結晶に基づくGaN系素子用基板及びその製造方法、及びGaN系素子を得

# 【図面の簡単な説明】

ることができる。

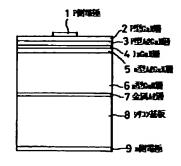
【図1】本発明の一実施の形態を示すGaN系青色発光 ダイオード(LED)の概略断面図。

【図2】従来のGaN系青色発光ダイオード(LED)の概略断面図。

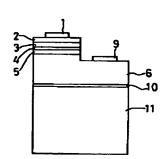
#### 【符号の説明】

- 1 p側電極
- 2 p型GaN層
  - 3 p型A1GaN層
  - 4 InGaN層
  - 5 n型AlGaN層
  - 6 n型GaN層
  - 7 金属A1層
  - 8 シリコン基板
  - 9 n側電極

【図1】



【図2】



PAT-NO:

JP410107317A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10107317 A

TITLE:

GAN ELEMENT SUBSTRATE, ITS

MANUFACTURING METHOD AND GAN

ELEMENT

PUBN-DATE:

April 24, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHIBATA, MASATOMO FURUYA, TAKASHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

HITACHI CABLE LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO:

JP08256229

APPL-DATE:

September 27, 1996

INT-CL (IPC): H01L033/00, H01S003/18

### ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve light-emitting efficiency and light-fetching efficiency by constituting a substrate using a single crystal layer, which is expressed as Al < SB > x < /SB > In < SB > y < /SB > Ga < SB > (1-x-y) < /SB > N(where,  $0\≤ x<1$ ,  $0\≤ y<1$ ,  $0\≤ (x+y)<1$ ) and is grown on a metal aluminum single crystal layer.

SOLUTION: The surface of an Al single crystal thin film 7 is nitrided, an Si

05/16/2003, EAST Version: 1.03.0002

doped n type GaN layer 6 is grown, and an Si doped n type AlGaN layer 5 is grown. Then, a Zn-doped InGaN layer 4 is grown, then an Mg-doped p-type AlGaN layer 3 is grown again, and an Mg doped p-type GaN layer 2 is grown on the layer 3. At that time, the layer is a single crystal layer expressed as Al < SB > x < /SB > In < SB > y < /SB > Ga < SB > (1-x-y) < /SB > N (where,0≤x<1, 0&le;y<1,  $0\≤(x+y)<1)$ . Thus, a high quality GaN crystal is grown, and since an Si substrate is used as a conductive substrate, n-type and p-type electrodes 1 and 9 can be provided on the Si substrate, and light-emitting efficiency and light-etching efficiency are improved.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

05/16/2003, EAST Version: 1.03.0002